

# Novel azetidinylanilines and a process for their preparation

**Publication number:** DE3627246  
**Publication date:** 1988-02-18  
**Inventor:** BUYSCH HANS-JOSEF DR (DE);  
MUES PETER DR (DE)  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** **C07D205/04; C07D239/10;**  
**C07D205/00; C07D239/00;** (IPC1-  
7): A01N43/44; C07D305/06;  
C07D205/04; C07D239/10  
- **european:** C07D205/04; C07D239/10B  
**Application number:** DE19863627246 19860812  
**Priority number(s):** DE19863627246 19860812

[Report a data error here](#)

## Abstract of **DE3627246**

Novel azetidinylanilines of the formula in which R<1> and R<2> can be identical or different and denote a phenyl radical or naphthyl radical which is optionally mono- or polysubstituted by a C1-4-alkyl radical, or by chlorine, bromine or nitro or a trifluoromethyl, alkoxy or carbalkoxy radical having 1-4 carbon atoms and R<3> represents an alkyl radical having 1-4 carbon atoms, are prepared by heating hydroxymethylated propyleneureas of the formula in which R<1>, R<2> and R<3> have the meaning indicated above, in the presence of transition metal catalysts.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3627 246 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 27 246.9  
㉑ Anmeldetag: 12. 8. 88  
㉒ Offenlegungstag: 18. 2. 89

⑮ Int. Cl. 4:  
C07 D 205/04  
// C07D 305/06,  
A01N 43/44

*unveröffentlicht*

DE 3627 246 A1

⑦ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

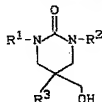
⑧ Erfinder:  
Buysch, Hans-Josef, Dr., 4150 Krefeld, DE; Mues,  
Peter, Dr., 4100 Duisburg, DE

⑤ Neue Azetidinaniline sowie ein Verfahren zu deren Herstellung

Neue Azetidinaniline der Formel



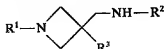
worin  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und einen  
gegebenenfalls durch einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, durch Chlor,  
Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkox-  
ylrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten  
Phenylrest oder Naphthylrest  
bedeuten und  
R<sup>3</sup> ein Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellt,  
werden hergestellt durch Erhitzen von hydroxymethylierten  
Propylenharnstoffen der Formel



worin  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,  
in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren.

DE 3627 246 A1

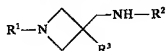
## 1. Azetindinaniline der allgemeinen Formel



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen darstellt.

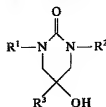
## 2. Verfahren zur Herstellung von Azetindinanilinen der Formel



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen darstellt,

dadurch gekennzeichnet, daß man hydroxymethylierte Propylenharnstoffe der Formel



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren erhitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydroxymethylierten Propylenharnstoffe bei Temperaturen von 160-260°C erhitzt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallkatalysatoren Zinnverbindungen einsetzt.

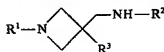
5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,01-5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten hydroxymethylierten Propylenharnstoffen, einsetzt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Azetindinaniline sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Azetidine werden im allgemeinen durch klassische Ringschlußreaktion hergestellt (Heterocyclic Compounds with Three- and Fourmembered Rings, Vol. II, S. 835 ff. Interscience Publishers 1964).

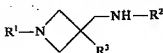
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Azetindinaniline der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen darstellt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Azetidinamine der allgemeinen Formel I



(I)

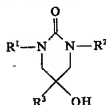
worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carboxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und

R³ einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen

darstellt,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man hydroxymethylierte Propylenharnstoffe der allgemeinen Formel II



(II)







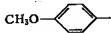


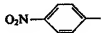
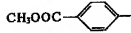

worin

R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren erhitzt.

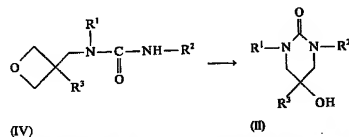
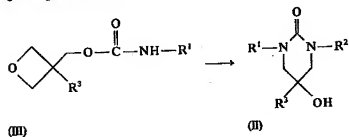
Als Alkylreste mit 1-4, bevorzugt 1-2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und tert. Butyl-Rest, bevorzugt der Methyl- und Ethylrest.

Als Alkoxygruppen mit 1-4, bevorzugt 1-2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy-, Isopropyloxy-, n-Butyloxy-, Isobutyloxy- und tert. Butyloxy-Rest, bevorzugt der Methoxy- und Ethoxyrest und als Carboxygruppen mit 1-4 bevorzugt 1-2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, n-Butyloxycarbonyl, Isobutyloxycarbonyl und tert. Butyloxycarbonyl, bevorzugt Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Zum Beispiel können solche Verbindungen der Formel II in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, in denen die Reste R¹-R³ folgende Bedeutung haben:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
3			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
13			CH <sub>3</sub>
20			CH <sub>3</sub>
23			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
30			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die als Ausgangsprodukte eingesetzten 5-hydroxymethylierten Propylenharnstoffe können auf einfache Weise aus Oxetanylharnstoffen der allgemeinen Formel III oder aus Oxetanylharnstoffen der allgemeinen Formel IV durch Erhitzen in Gegenwart eines basischen Katalysators entsprechend den angegebenen Reaktionsgleichungen hergestellt werden:



Die Oxetanylharnstoffe der Formel III sind wiederum auf einfache Weise durch Addition entsprechender Oxetanylharnstoffe mit entsprechenden aromatischen Isocyanaten in Gegenwart geeigneter inerte Lösungsmittel und Katalysatoren zu erhalten. Die Oxetanylharnstoffe der Formel IV gewinnt man auf ähnlichem Wege durch Addition von entsprechenden Oxetanylaminen an entsprechenden Isocyanate. Die Oxetanylamine wiederum werden durch Erhitzen von Urethanen cyclischer Carbonate in Gegenwart von basischen Katalysatoren

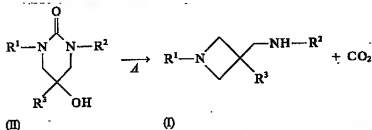
erhalten, wobei die Urethane auf einfache Weise durch Additions der entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Isocyanate an 5-Hydroxy-methyl-5-alkyl-1,3-dioxan-2, die gemäß der US-PS 44 40 937 hergestellt werden, in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels unter Verwendung von entsprechenden Katalysatoren erhalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die cyclischen Harnstoffe der allgemeinen Formel II in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren auf Temperaturen im Bereich von etwa 160–260°C, vorzugsweise 180–220°C erhitzt.

Als Übergangsmetallkatalysatoren werden vorzugsweise Sn-Verbindungen eingesetzt, wie sie zur Herstellung von Kohlensäureestern in der DE-OS 30 17 419 beschrieben sind. Beispielsweise werden genannt: Butylzinntriethylat, Ethylzinntriocylat, Ethylzinntrilaurat, Methylzinntrimethylat, Diethylzinnoxid, Diethylzinn-diethylat, Diethylzinn-dioctat, Dibutylzinn-dimethylat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-oxid, Dinonylzinn-dioctylat, Zinn-dilaurat, Zinn-dioctat, Triethylzinn-octanoat und Triethylzinn-laurat. Die Katalysatoren werden in Mengen von etwa 0,01–5 Gew.-%, bevorzugt 0,1–3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter Verbindung der Formel II, eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Erhitzen der cyclischen Harnstoffe der allgemeinen Formel II unter vermindertem Druck von etwa 0,01–100 mbar, bevorzugt 0,01–20 mbar, durchgeführt.

Das bei der Reaktion gemäß dem allgemeinen Formelschema

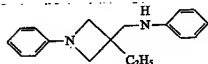


entstehende Kohlendioxid wird zweckmäßigerweise in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle oder in einer geeigneten Flüssigkeit, wie Ethanolamin oder Ethylendiamin, unter Carbaminatbildung aufgefangen.

Die erhaltenen Produkte der allgemeinen Formel I können zur weiteren Reinigung fraktioniert destilliert werden.

Die neuen Azetidine sind Vorprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Polymerisationsbeschleunigern.

#### Beispiel



50 g (0,16 Mol)

(II mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ )

werden mit 0,5 ml Ethylzinntrioctylat während 7 Std. im Ölpumpenvakuum auf 220°C erhitzt. Dabei destillieren (Sdp. 0,1 bar: 170–180°C) 18 g Produkt

(mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ )

ab.

10 g Ausgangsmaterial werden durch Kristallisation aus Methylenchlorid umgesetzt zurückgewonnen. 52% Ausbeute (bez. auf umgesetztes Ausgangsmaterial), das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entspricht der oben angegebenen Struktur.

- Leersseite -